

⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 31 15368 A1**

⑤ Int. Cl. 3:
C08 L 71/04
C 08 L 51/08
C 08 L 25/08

⑲ Aktenzeichen
⑳ Anmeldetag:
㉔ Offenlegungstag:

P 31 15 300.2
16. 4. 81
18. 11. 82

⑦① Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Brandstetter, Franz, Dr. Dipl.-Chem., 6730 Neustadt, DE;
Echte, Adolf, Dr. Dipl.-Chem., 6700 Ludwigshafen, DE;
Hambrecht, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem., 6903
Neckargemünd-Dilsberg, DE; Naarmann, Herbert, Dr.
Dipl.-Chem., 6719 Wattenheim, DE

⑤④ **Thermoplastische Formmassen**

Thermoplastische Formmassen auf der Grundlage von
schlagfest modifizierten Styrolpolymerisaten und einem Poly-
phenylenether, wobei das Styrolpolymerisat eine Weichkom-
ponente enthält; auf der Grundlage eines Isobutylenpolymeri-
sates.
(31 15 368)

DE 3115368 A1

DE 3115368 A1

15.04.81

3115368

BASF Aktiengesellschaft

O.Z.0050/035099

Patentanspruch

Thermoplastische Formmassen auf der Grundlage von schlagfest
modifizierten Styrolpolymerisaten und Polyphenylenethern,
5 dadurch gekennzeichnet, daß das schlagfest modifizierte
Styrolpolymerisat eine Weichkomponente auf der Grundlage
eines Isobutylenpolymerisates, das eine Glasübergangstempe-
ratur von unter -20°C hat, enthält.

10

15

20

25

30

35 109/81 vG/Ws 15.04.81

J. A. Kutz
14.4.81

Thermoplastische Formmassen

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen auf der Grundlage von schlagfest modifizierten Styrolpolymerisaten und Polyphenylenethern.

Thermoplastische Massen, die sich zur Herstellung von Formteilen eignen und die schlagzäh modifizierte Styrolpolymerisate und Polyphenylenether enthalten, sind z.B. aus den US-Patentschriften 3 383 435, 4 128 602 sowie 4 128 603 bekannt. Als Weichkomponente wird hierbei meist Polybutadien verwendet. Danaben sind auch thermoplastische Massen beschrieben, die sich zur Herstellung von Formteilen eignen, und die Polyphenylenether und schlagzäh modifizierte Styrolpolymerisate enthalten, wobei als Weichkomponente ein Polymerisat auf der Basis von Acrylsäureestern eingesetzt wird, z.B. aus der Patentschrift JA 77/32800 bekannt. Diese Formmassen eignen sich zur Herstellung von Formteilen, die sich einmal im Vergleich zu schlagzäh modifizierten Styrolpolymerisaten, die nicht mit Polyphenylenethern abgemischt sind, durch eine bessere Wärmeformbeständigkeit und die sich zum anderen im Vergleich zu Formmassen aus Polyphenylenethern und schlagfest modifizierten Styrolpolymerisaten, die eine Weichkomponente mit viel Doppelbindungen enthalten, durch eine verbesserte Alterungsbeständigkeit auszeichnen. Die Materialeigenschaften derartiger Formmassen sind im allgemeinen zufriedenstellend, doch wird häufig eine verbesserte Witterungsstabilität erwartet.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue thermoplastische Formmassen auf der Grundlage von schlagfest modifizierten Styrolpolymerisaten und Polyphenylenethern mit einer guten Witterungsbeständigkeit zu schaffen.

15.04.61

3115368

BASF Aktiengesellschaft

3
- 8 -

O.Z.0050/035099

5 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch thermoplastische Formmassen, die ein schlagfest modifiziertes Styrolpolymerisat enthalten, das eine Weichkomponente auf der Grundlage eines Isobutylenpolymerisates enthält, das eine Glasübergangstemperatur von unter -20°C hat.

10 Unter Formmassen sollen ungeformte Mischungen verstanden werden, die sich durch thermoplastische Verarbeitung innerhalb bestimmter Temperaturbereiche zu Formteilen oder zu Halbzeug verarbeiten lassen. Die Formmassen können als Granulat vorliegen, sie können aber auch pulverförmig oder durch Tablettierung vorgeformt oder in Form von Platten und Bahnen vorliegen.

15 Die thermoplastischen Formmassen können schlagfest modifizierte Styrolpolymerisate und Polyphenylenether in beliebigen Mengen, beispielsweise in Mengen von 5 bis 90 Gew.-% Styrolpolymerisat und 95 bis 10 Gew.-% Polyphenylenether enthalten. Für die Herstellung von Formteilen
20 eignen sich insbesondere solche Formmassen, die 20 bis 80 Gew.-% schlagfest modifizierte Styrolpolymerisate und 80 bis 20 Gew.-% Polyphenylenether enthalten.

25 Die Herstellung der in den Formmassen enthaltenen schlagfest modifizierten Styrolpolymerisate kann nach beliebigen Verfahren erfolgen, sofern für die Weichkomponente ein Isobutylenpolymerisat verwendet wird.

30 Die meist angewandten Verfahren zur Herstellung schlagzäh modifizierter Styrolpolymerisate sind die Polymerisation in Masse oder Lösung, wie es beispielsweise in der US-PS 2 694 692 für butadienhaltige Kautschuke beschrieben ist und Verfahren zur Masse-Suspensionspolymerisation, wie sie beispielsweise in der US-PS 2 862 906 für butadienhaltige Kautschuke beschrieben sind. Selbstverständlich
35

sind auch andere Verfahren anwendbar.

Als monovinylaromatische Verbindungen kommen dabei insbesondere Styrol in Betracht, ferner die kern- oder seitenkettenalkylierten Styrole. Vorzugsweise wird jedoch Styrol allein verwendet.

Für die Weichkomponente werden Isobutylenpolymerisate verwendet. Es können Polyisobutylen oder Isobutylen-copolymerisate verwendet werden, die bis zu 15 Mol% Comonomere einpolymerisiert enthalten. Geeignete Comonomere sind z.B. Verbindungen mit 2 Doppelbindungen z.B. Isopren, Cyclopentadien oder β -Pinen. Vorzugsweise enthalten die Isobutylenpolymerisate 1 bis 10 Mol%, insbesondere 1,5 bis 8 Mol% Comonomere einpolymerisiert. Die Isobutylenpolymerisate haben zweckmäßig eine Mooney-Viskosität (ML_{1+8} ($100^{\circ}C$)) zwischen 20 und 100 (bestimmt nach DIN 53 523). Die Glas-temperatur der Isobutylenpolymerisate soll unter $-20^{\circ}C$, vorzugsweise unter $-40^{\circ}C$ liegen. Geeignete Isobutylen-copolymerisate werden beispielsweise in Advances of Polymer Sci. 21 (1976), S. 31 ff., beschrieben.

Die Ermittlung der Glasübergangstemperatur des Isobutylen-Polymerisates kann z.B. nach der DSC-Methode (K.H. Illers, Makromol. Chemie 127 (1969), S. 1), erfolgen.

Die Herstellung der schlagfest modifizierten Polymerisate mit dem erfindungsgemäßen Eigenschaftsbild geschieht vorzugsweise durch Polymerisation der monovinylaromatischen Verbindungen in Gegenwart des Isobutylenpolymerisates. Die Polymerisation erfolgt, wie erwähnt, dabei in der Regel in an sich bekannter Weise in Masse, Lösung oder wässriger Dispersion, wobei zunächst der Kautschuk in den Polymerisierbaren Monomeren gelöst und diese Ausgangslösung polymerisiert wird.

15.04.81

3115368

BASF Aktiengesellschaft

- 5 -

O.Z. 0050/035099

Bei der Polymerisation in wäßriger Dispersion wird im allgemeinen auf den Zusatz von Lösungsmitteln verzichtet;

Bei der Polymerisation in Masse oder Lösung wird in der Regel in einem Temperaturbereich zwischen 50 und 250°C, vorzugsweise 100 bis 200°C, polymerisiert. Der Polymerisationsansatz muß dabei mindestens im ersten Abschnitt der Polymerisation, d.h. bis zu Umsätzen der monovinylaromatischen Verbindungen gleich oder <45 Gew.-% gut gerührt werden. Alle diese Polymerisationsverfahren sind hinreichend bekannt und in Einzelheiten in der Literatur beschrieben. Eine zusammenfassende Darstellung findet sich bei Amos, Polym. Engng. Sci., 14 (1974), 1, Seiten 1 bis 11, sowie in den US-Patentschriften 2 694 692 und 2 862 906, auf die wegen weiterer Einzelheiten verwiesen werden soll.

Unter Weichkomponente im Sinne dieser Erfindung wird der bei Raumtemperatur (25°C) in Toluol unlösliche Anteil des schlagfest modifizierten Polymerisats abzüglich etwaiger Pigmente verstanden. Die Weichkomponente entspricht also dem Gelanteil des Produktes.

Die Weichkomponente ist im allgemeinen heterogen aufgebaut; sie bildet sich in der Regel im Laufe des Herstellungsprozesses aus und wird in der Menge und im Zerteilungsgrad durch die Verfahrensbedingungen beeinflusst. Die zu polymerisierende Lösung des Isobutylenpolymerisates in den monovinylaromatischen Monomeren trennt sich bekanntlich unmittelbar nach Einsetzen der Reaktion in zwei Phasen, von denen die eine, eine Lösung des Isobutylenpolymerisates im monomeren Vinylaromaten, zunächst die kohärente Phase bildet, während die zweite, eine Lösung des Polyvinylaromaten in seinem eigenen Monomeren, in ihr in Tröpfchen suspendiert bleibt. Mit steigendem Umsatz ver-

18.04.81

3115368

BASF Aktiengesellschaft

- 5 -⁶

O.Z. 0050/035099

5 mehrt sich die Menge der zweiten Phase auf Kosten der ersten und unter Verbrauch der Monomeren; dabei tritt ein Wechsel der Phasenkohärenz auf. Bei diesem bilden sich Tropfen von Kautschuklösung in Polyvinylaromatlösung aus; diese Tropfen halten aber ihrerseits kleinere Tropfen der jetzt äußeren Phase eingeschlossen.

10 Neben diesem Vorgang läuft eine Pfropfreaktion ab, bei der chemische Verknüpfungen zwischen den Molekülen des Isobutylenpolymerisates und den Polyvinylaromaten unter Bildung von Pfropf-Copolymeren aus beiden Bestandteilen gebildet werden. Dieser Vorgang ist bekannt und z.B. bei Fischer, Die angew. Makrom. Chem. 33 (1973), Seiten 35 bis 74, ausführlich dargestellt.

15 Sowohl der aufgepfropfte als auch der mechanisch eingeschlossene Anteil des Polyvinylaromaten in den Isobutylenpolymerisat-Kautschukteilchen ist zur Weichkomponente zu rechnen.

20 Wenn die Masse ganz durchpolymerisiert ist, ist so eine in eine harte Matrix aus dem Polyvinylaromaten eingelagerte heterogene Weichkomponente entstanden, die aus gepfropften Isobutylenpolymerisatteilchen mit Einschlüssen aus Matrixmaterial (Polyvinylaromat) besteht. Je größer die Menge
25 des eingeschlossenen Matrixmaterials ist, um so größer ist bei konstantem Isobutylenpolymerisatgehalt die Menge der Weichkomponente.

30 Diese richtet sich also nicht nur nach der Menge des eingesetzten Isobutylenpolymerisates, sondern auch nach der Prozeßführung besonders vor und während der Phaseninversion. Die Einzelmaßnahmen sind prozeßspezifisch und dem Fachmann bekannt (siehe z.B. Freeguard, Brit. Polym. J. 6 (1974),
35 Seiten 203 bis 228; Wagner, Robeson, Rubber Chem. Techn. 43

15.04.81

3115368

BASF Aktiengesellschaft

7
- 8 -

O.Z. 0050/035099

(1970), 1129 ff).

Um zu schlagfesten thermoplastischen Formmassen mit den erfindungsgemäßen Eigenschaftsmerkmalen zu gelangen, wird die Menge an Isobutylenpolymerisat, die vor der Polymerisation in den Monomeren unter Herstellung der Ausgangslösung gelöst wird, in Abhängigkeit von dem Endumsatz bei der Polymerisation so gewählt, daß der Weichkomponentengehalt im resultierenden schlagfest modifizierten Polymerisat der monovinylaromatischen Verbindungen mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und mehr, bezogen auf das schlagfest modifizierte Polymerisat, beträgt. Die Obergrenze des Weichkomponentengehaltes ist durch die Forderung, daß der Polyvinylaromat die kohärente Phase bilden muß, zu etwa 50 bis 60 Gew.-% gegeben. Für die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen hat sich dabei ein Weichkomponentengehalt von 25 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das schlagfest modifizierte Polymerisat, als besonders günstig erwiesen. Der Isobutylenpolymerisat-Anteil des schlagfest modifizierten Polymerisats beträgt dann im allgemeinen zwischen 2 und 20 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-%.

Wie dargelegt und hinreichend bekannt, bestehen die schlagfest modifizierten Polymerisate der monovinylaromatischen Verbindungen aus einer einheitlichen umhüllenden Phase (Matrix) aus dem Polymerisat der monovinylaromatischen Verbindung, in die als disperse Phase die Kautschukteilchen der Weichkomponente eingebettet sind, wobei die Kautschukteilchen partiell vernetzt und in mehr oder weniger starkem Maße während der Polymerisation durch die monovinylaromatischen Verbindungen gepfropft worden sind.

Bei den Polyethern handelt es sich um Verbindungen auf der Basis von in ortho-Position disubstituierten Polyphenylenoxiden, wobei der Ethersauerstoff der einen Einheit an den Benzolkern der benachbarten Einheit gebunden ist. Dabei
5 sollen mindestens 50 Einheiten miteinander verknüpft sein. Die Polyether können in ortho-Stellung zum Sauerstoff, Wasserstoff, Halogen, Kohlenwasserstoffe, die keine -ständiges tert. Wasserstoffatom besitzen, Halogenkohlenwasserstoffe, Phenylreste und Kohlenwasserstoff-Oxi-Reste tragen.
10 So kommen in Frage: Poly(2,6-dichlor-1,4-phenylen)-ether, Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylen)-ether, Poly(2,6-dimethoxy-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-dibrom-1,4-phenylen)ether. Bevorzugterweise wird der Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether eingesetzt. Be-
15 sonders bevorzugt werden Poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylen) ether mit einer Grenzviskosität zwischen 0,45 und 0,65 dl/g (gemessen in Chloroform bei 30°C).

Die aromatischen Polyether können durch Selbstkondensation der entsprechend einwertigen Phenole durch Einwirken von
20 Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysatorsystems, wie es beispielsweise in den US-Patentschriften 3 219 625, 3 3P6 874, 3 306 875, 3 956 442, 3 965 069, 3 972 851 beschrieben ist, hergestellt werden.

25 Die Mischungen aus den schlagzäh modifizierten Styrolpolymerisaten und Polyphenylenethern können außerdem weitere Zusatzstoffe wie Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Flamm-
schutzmittel, weitere verträgliche Polymere, Antistatika,
30 Antioxidantien und Schmiermittel enthalten.

Durch Mischen des schlagfest modifizierten Polystyrols und der Polyphenylenether gelangt man zu den erfindungsge-
mäßigen thermoplastischen Formmassen. Üblicherweise erfolgt
35 dies auf Vorrichtungen, die ein homogenes Mischen zulassen,

15.04.81

3115368

BASF Aktiengesellschaft

9
- 8 -

O.Z. 0050/035099

Wie Knetern, Extrudern oder Walzenmischgeräten. Die erfindungsgemäßen Formmassen besitzen eine gute Witterungsstabilität. Die in den Beispielen und Vergleichsversuchen genannten Teile sind Gewichtsteile.

5

Beispiele und Vergleichsversuche

Beispiele

- 10 Die Herstellung der schlagfesten Polystyrole erfolgte in einem 5 l-Kessel nach dem Masse-Suspensionsverfahren. Hierzu wurde das Isobutylenpolymerisat in Styrol bei 70°C gelöst. Nach Zugabe des Peroxids wurde bei Temperaturen, bei denen die Halbwertszeit $t_{1/2}$ des Starterzerfalls > 5 h beträgt bis zu Feststoffgehalten von > 30 % vorpolymerisiert.
- 15 Anschließend wurde der Kesselinhalt auf 90°C abgekühlt, die wäßrige Phase zugegeben und jeweils 3 h bei der Temperatur der Vorpolymerisation, bei 130°C und 140°C sowie 4 h bei 150°C auspolymerisiert. Die Rührergeschwindigkeit betrug
- 20 während des gesamten Prozesses 200 UpM. Als Schutzkolloid wurden 2 % Hydroxylapatit, bezogen auf die organische Phase, eingesetzt. Das erhaltene Perlpolymerisat wurde gewaschen und getrocknet.

25

30

35

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -
10

O.Z.0050/035099

Standardansatz:

organische Phase: 1095 g Styrol
 90 g Isobutylenpolymerisat
 5 2,4 g Di-tert.-butylperoxid

wäßrige Phase: 1,21 l Wasser
 46 g $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
 30 g CaCl_2
 10 5,2 g NaHCO_3
 0,6 g Emulgator K 30
 0,2 g MgSO_4
 33 mg NaNO_2

15 Vergleichsversuche

98 Teile Acrylsäurebutylester und 2 Teile Tricyclodecenyl-
 acrylat werden in 154 Teilen Wasser unter Zusatz von 2 Teil-
 20 len Dioctylsulfosuccinatnatrium (70 %ig) als Emulgator und
 0,5 Teilen Kaliumpersulfat unter Rühren 3 Stunden bei 65°C
 polymerisiert. Man erhält eine ca. 40 %ige Dispersion. Die
 mittlere Teilchengröße des Latex ist ca. 0,1,µ.

665 Teile Styrol werden in Gegenwart von 2 500 Teilen eines
 25 Stammpolymerisatlatex der obigen Zusammensetzung und der
 mittleren Teilchengröße 0,1,µ, 2 Teilen Kaliumpersulfat,
 1,33 Teilen Laurylperoxid und 1 005 Teilen Wasser unter
 Rühren bei 60°C polymerisiert. Man erhält eine 40 %ige Dis-
 30 persion, aus der das Festprodukt durch Zusatz einer 0,5 %igen
 Calciumchloridlösung ausgefällt, mit Wasser gewaschen und
 getrocknet wird.

18.04.81

3115368

BASF Aktiengesellschaft

- 10 -

O.Z. 0050/035099

Die in der Tabelle angegebenen Teile an Pfropfmischpolymerisat, Homopolystyrol mit einer Viskositätszahl 74 ml/g und Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether werden mit jeweils 0,8 Teilen Trisnonylphenylphosphit und 1,5 Teilen Polyäthylen auf einem Zweiwellenextruder bei 280°C geschmolzen, homogenisiert, gemischt und granuliert. Der Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether hatte eine Grenzviskosität von 0,49 dl/g (gemessen in Chloroform bei 30°C).

Zur Beurteilung der Alterungsbeständigkeit wurden aus den Mischungen auf einer Spritzgußmaschine vom Typ Arburg-Allrounder 200 bei 280°C Normkleinstäbe hergestellt. Diese wurden in einem Xenogerät 1200 der Firma Heraeus bei 35°C und einer Luftfeuchtigkeit von 60 % belichtet. Anschließend wurde an den Prüfkörpern die Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 bei 23°C ermittelt. Dabei wurde die prozentuale Abnahme der Schlagzähigkeit nach einer Belichtungszeit von 168 Stunden bestimmt, wobei der Ausgangswert der unbelichteten Proben als 100 % angesetzt wurde.

20

25

30

35

5

10

15

20

25

30

35

Tabelle

Beispiele (erfindungs- gemäß)	Isobutylencopolymerisat Comonomeres Doppelbindungen/ [Mol%]	Glastemperatur [°C]	Gew.Tle. 1,4-phenylen)ether [Gew.Tle.]	Poly(2,6-dimethyl- 1,4-phenylen)ether	
				Prozentuale Abnahme der Schlagzähigkeit	
1	Isopren	-62	75	45	45
2	β -Pinen	-38	75	25	47
3	β -Pinen	-42	75	25	50
4	Isopren	-62	55	45	8
5	β -Pinen	-38	55	45	8
6	β -Pinen	-42	55	45	10
7	Cyclopentadien	-66	55	45	31

Vergleichs-
versuche
(nicht erfin-
dungsgemäß)

A

B

-45	75	25	55
-45	55	45	35

